

УДК 541.64:539(3+55)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛА И ПОЛИИМИДА В УСЛОВИЯХ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Банявичюс Р. Б., Амбразявичюс А. В., Аскадский А. А.

Исследовали закономерности изотермической релаксации напряжения при сжатии ароматических теплостойких полимеров – полибензоксазола и полииимида. Особенностью этих полимеров являются релаксационные переходы в пределах стеклообразного состояния, значительно удаленные от температуры размягчения. Проведена оценка областей механической работоспособности исследованных полимеров.

Необходимость использования полимерных материалов при высоких температурах и механических нагрузках вызывает повышенный интерес к теплостойким полимерам [1–3]. Ароматическая структура таких полимеров определяет появление высоких температур размягчения и протяженного диапазона температур стеклообразного состояния. В ряде случаев механическое поведение таких полимеров существенно отличается от поведения традиционных полимеров [4]. Эффективное использование теплостойких полимеров в ответственных конструкциях не может осуществляться без детального изучения закономерностей их вязкоупрого поведения при различных режимах механического воздействия. Следует отметить, что исследования работоспособности полимеров с учетом релаксационных процессов не столь обширны, как исследование прочностных свойств, хотя важность релаксационных явлений в процессе эксплуатации полимерных материалов очевидна.

Данная работа посвящена детальному изучению вязкоупрого поведения перспективных теплостойких полимеров – полибензоксазола (**ПБО**) и полииимида (**ПИ**) в изотермических условиях релаксации напряжения, а также сравнительному анализу их механической работоспособности с учетом релаксационных процессов.

Исследовали теплостойкие полимеры отечественного производства¹ – ПБО «Ниплон-2» [5] и ПИ ПМ-69 [6]. Исследования проведены на блочных микрообразцах с размерами 3×5×6 мм. Образцы вырезали из плит размером 90×65×7 мм, полученных методом горячего прессования при 380 (ПБО) и 420° (ПИ) и удельном давлении 75 МПа. Готовые образцы подвергали термообработке при 100° в течение 72 ч и хранили в эксикаторе.

Опыты проведены на модернизированной установке РПУ-1-1 [7]. Интервал температур составил от 20 до 220 для ПБО и от 20 до 320° для ПИ; диапазон деформаций выбирали от минимальных величин в области линейной вязкоупругости до величин, которые определялись предельной деформацией размягчения при данной температуре.

Особенности поведения ПБО и ПИ при релаксации напряжения. Процессы релаксации напряжения при сжатии в рассматриваемых полимерах имеют следующие особенности. При росте задаваемой деформации до некоторого ее значения кривые релаксации напряжения смещаются вверх в область больших напряжений.

В качестве примера на рис. 1 показаны кривые релаксации напряжения для ПБО (рис. 1, а) и ПИ (рис. 1, б) при постоянных температурах и различных деформациях. При увеличении деформации ϵ_0 до некоторого

¹ Авторы благодарят А. Я. Черникова (НПО «Пластмассы») за предоставление ПБО и ПИ для испытаний.

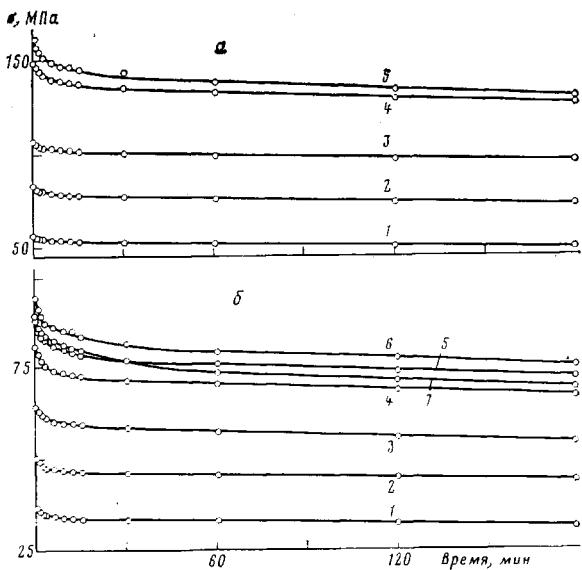


Рис. 1. Релаксация напряжения для ПБО при 20° (а) и ПИ при 220° (б) и начальных деформациях 2 (1), 3 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) и 12% (7)

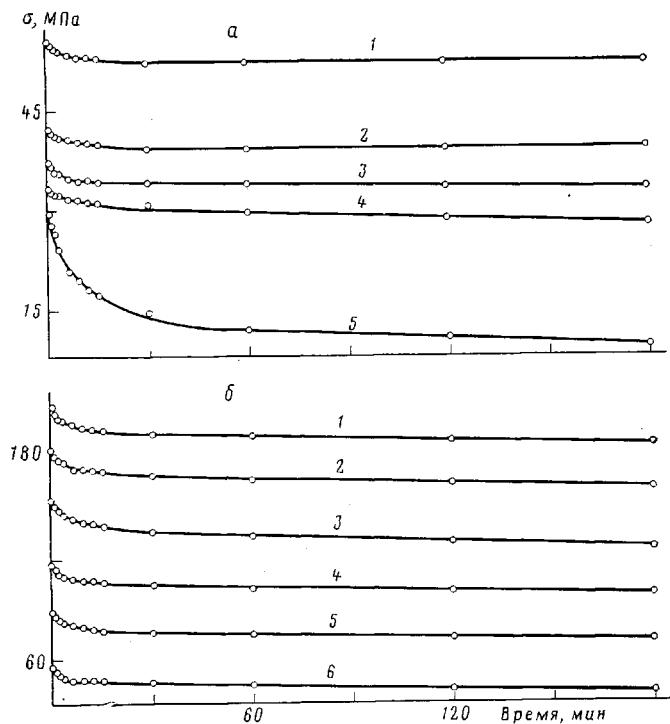


Рис. 2. Релаксация напряжения для теплостойких полимеров при постоянных деформациях ПБО 2% (а) и ПИ 8% (б) и температурах 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5), и 270° (6)

значения релаксация напряжения заметно ускоряется и релаксационные кривые начинают смещаться в область меньших напряжений (рис. 1, б, кривая 7). При этом во всем температурном интервале заметное снижение напряжения наблюдается для ПИ только в начальный период процесса релаксации и лишь при приближении ϵ_0 к значению, близкому к пределу вынужденной эластичности, спад напряжения усиливается на всем протя-

жении опыта. ПБО по сравнению с ПИ характеризуется более ярко выраженным процессом релаксации напряжения во всем диапазоне деформаций.

Для иллюстрации влияния температуры на релаксационные процессы на рис. 2 представлены кривые релаксации напряжения при постоянных деформациях и различных температурах для ПБО (рис. 2, а) и ПИ (рис. 2, б).

По характеру кривых релаксации напряжения область стеклообразного состояния для ПБО (рис. 2, а) может быть подразделена на две подобласти. До 200° наблюдается малая интенсивность релаксационного процесса. При температуре выше 200° интенсивность релаксации резко увеличивается даже при небольших деформациях ϵ_0 . Однако для ПИ (рис. 2, б) при повышении температуры кривые релаксации напряжения закономерно перемещаются в зону меньших напряжений. Следует отметить, что для ПИ в отличие от ПБО с повышением температуры наблюдается уменьшение интенсивности релаксации напряжения.

Механическая работоспособность ПБО и ПИ в условиях релаксации напряжения. Объективной характеристикой механической работоспособности полимеров, учитывающей проходящие в них релаксационные процессы, является температурная зависимость критических напряжений σ_{kp} [8]. Для определения температурных зависимостей σ_{kp} по данным релаксационных испытаний были построены изохронные зависимости релаксирующего напряжения от величины задаваемой деформации. В качестве примера на рис. 3, а такие зависимости приведены для ПБО. Релаксационные процессы для ПБО и ПИ изучены в широком интервале начальных деформаций и перекрывают области линейной и нелинейной вязкоупругости. Отражением нелинейности процессов вязкоупругого поведения является возникновение максимума на изохронных зависимостях σ от ϵ_0 . Такие максимумы наблюдаются при всех температурах в пределах стеклообразного состояния исследованных полимеров и по ним определяют значения σ_{kp} . На рис. 3, б показаны изохронные зависимости для ПИ при различных температурах и продолжительности релаксации напряжения, равной 180 мин. Отметим, что максимум, т. е. σ_{kp} образуется при деформациях ϵ_{kp} , составляющих для ПБО от 7,2% при 20° до 2,7% при 220° и для ПИ — от 11,2% при 20° до 3,3% при 320°. Это показывает, что ПИ способен работать в большем интервале деформаций, не достигая механического размягчения, т. е. его податливость выше, чем ПБО.

Начальные участки изохронных зависимостей σ от ϵ_0 для ПБО практически линейны, но при $\epsilon \geq (0,2-0,4)\epsilon_{kp}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости. Изохронные зависимости для ПИ почти не имеют линейного участка, что свидетельствует о нелинейном механическом поведении.

Температурные зависимости критических напряжений для исследуемых полимеров представлены на рис. 4. Область, ограниченная этими кривыми и осью координат, позволяет определить условия, при которых полимер может работать, не размягчаясь и не разрушаясь (область механической работоспособности). Сравнивая кривые, представленные на рис. 4, следует отметить, что ПИ во всем температурном диапазоне превышает ПБО по величинам критических напряжений и температур.

Релаксационные переходы в области температур стеклообразного состояния. Для определения релаксационных переходов, обнаруживаемых при испытаниях в режиме релаксации напряжения, температурные зависимости критических напряжений, полученные при различных длительностях релаксационного процесса, были перестроены в зависимости критического напряжения от длительности релаксации t_p . Длительность сохранения критического напряжения в условиях релаксации напряжения t_p — кинетическая характеристика механической работоспособности полимера [8].

Зависимости $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ для ПБО при различных температурах показаны на рис. 5. Аналогичные зависимости были получены и для ПИ. В логарифмических координатах зависимости $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ для ПБО линейны до 170°, а при 220° линейный участок практически не наблюдается.

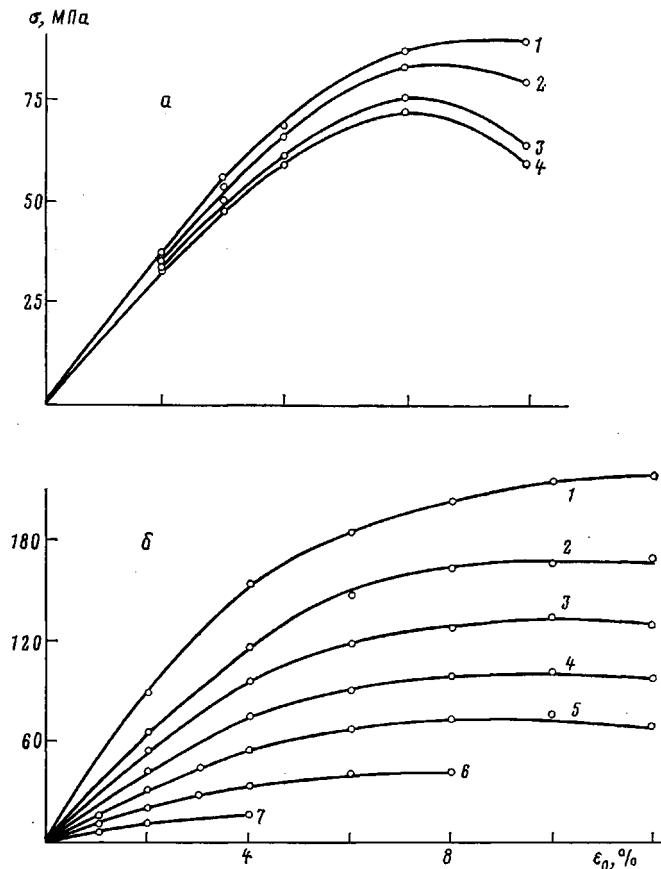


Рис. 3. Изохронные зависимости релаксирующего напряжения для ПБО (а) при 120° и длительности процесса 0,5 (1), 3 (2), 60 (3) и 180 мин (4), а также для ПИ (б) при длительности процесса 180 мин и 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5), 270 (6) и 320° (7)

Для ПИ эти зависимости линейны во всем исследованном температурном диапазоне.

Кинетической характеристикой скорости релаксационного процесса на линейном участке зависимостей $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ является абсолютное значение тангенса угла наклона $\operatorname{tg} \alpha$ этой зависимости [8]. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ для ПБО и ПИ в условиях релаксации напряжения при сжатии показаны на рис. 6. Как видно из представленных данных, зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от T для исследуемых полимеров имеют неодинаковый характер.

Для ПБО в интервале сравнительно небольших температур величина $\operatorname{tg} \alpha$ несколько уменьшается, при температуре выше 120° значение $\operatorname{tg} \alpha$ резко убывает. В случае ПИ зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ от температуры более ярко выражена до 120°, а при дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение скорости релаксации. Это свидетельствует о том, что в середине области температур стеклообразного состояния при ~120° в обоих полимерах происходит релаксационный переход, в результате которого наступает изменение скорости релаксационных процессов.

Как было отмечено, абсолютная величина $\operatorname{tg} \alpha$ характеризует скорость релаксации σ_{kp} , т. е. характеризует работоспособность полимера в экстремальных условиях. Чем больше абсолютная величина $\operatorname{tg} \alpha$, тем в меньшей степени проявляется релаксация критических напряжений. По этому признаку ПИ значительно превосходит ПБО во всем температурном диапазоне. Следует также отметить, что температурная зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ для ПИ состоит не из двух участков, как это наблюдалось для других теплостойких полимеров [9], а из трех. На первом участке в области сравни-

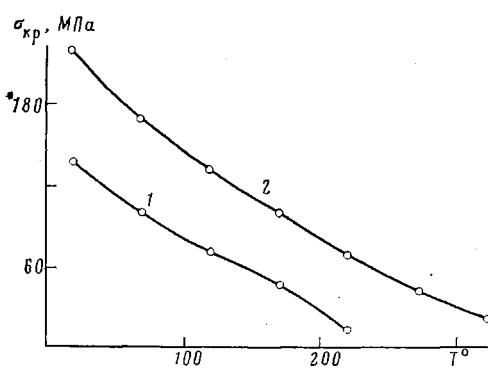


Рис. 4

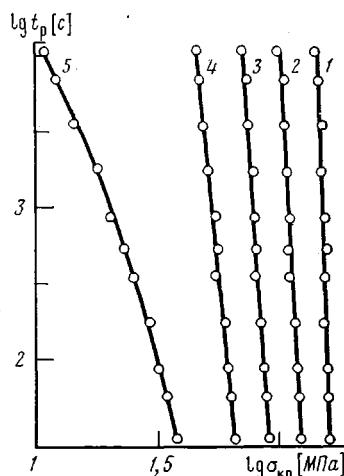


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости критических напряжений при длительности релаксационного процесса 180 мин для ПБО (1), и ПИ (2)

Рис. 5. Зависимости длительности релаксационного процесса для ПБО от критических напряжений при 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4) и 220° (5)

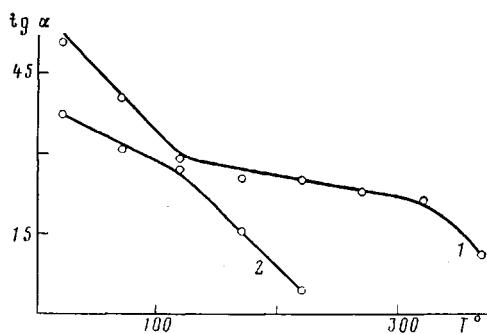


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ для ПИ (1) и ПБО (2)

тельно низких температур $\operatorname{tg} \alpha$ достаточно интенсивно снижается с ростом температуры; далее следует участок весьма пологой зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от T ; затем наступает быстрый спад величины $\operatorname{tg} \alpha$, т. е. резкое ускорение релаксации вблизи температуры размягчения. По-видимому, этот случай наиболее общий для теплостойких полимеров, причем наибольшее практическое значение может иметь средний участок, где релаксация критических напряжений мало чувствительна к температуре.

Для описания кривых t_p от σ_{kp} было принято соотношение [8]

$$t_p = B \sigma_{kp}^{-\alpha_0} \quad (1)$$

Параметр материала α_0 определяется как тангенс угла наклона, образуемого зависимостями $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$.

Согласно рис. 6, характер зависимостей α_0 от T изменяется при температуре релаксационного перехода $T_n \approx 120^\circ$ и может быть описан следующими соотношениями:

$$\alpha_0 = \begin{cases} a + kT & \text{при } T \leq T_n \\ a' + k'T & \text{при } T > T_n \end{cases} \quad (2)$$

Характер температурных зависимостей параметра B для ПБО и ПИ также изменяется вблизи 120° . Это отражается в различных значениях коэффициентов в соотношениях, описывающих температурную зависимость параметра B

$$B = \begin{cases} A_0 e^{U/RT} & \text{при } T \leq T_n \\ A'_0 e^{U'/RT} & \text{при } T \geq T_n \end{cases} \quad (3)$$

Значения коэффициентов, входящих в уравнения (2) и (3), для ПБО

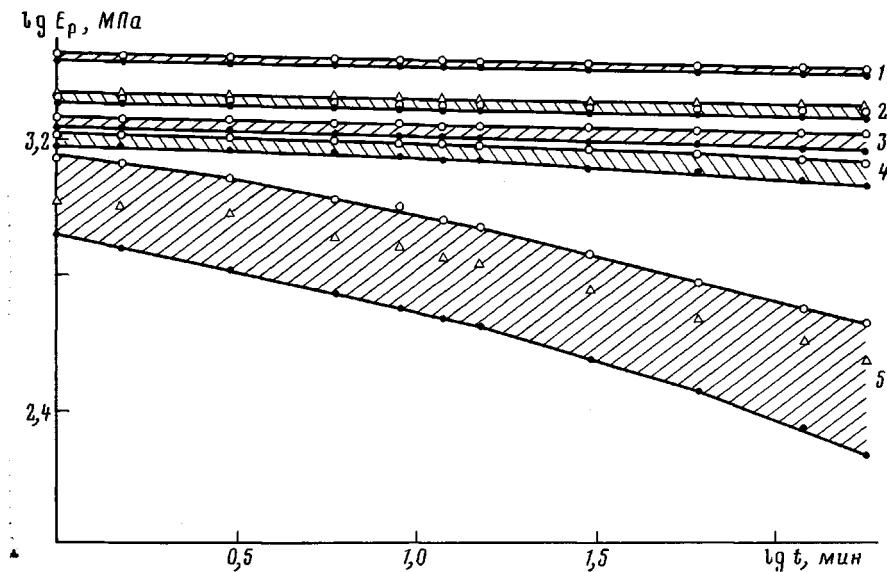


Рис. 7. Временные зависимости релаксационного модуля для ПБО при начальных деформациях 2–4% и 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4) и 220° (5)

и ПИ при испытании на релаксацию напряжения в условиях одноосного сжатия приведены в таблице. Установленные значения параметров в уравнениях (1)–(3) позволяют прогнозировать релаксационное поведение и механическую работоспособность изученных теплостойких полимеров.

Области линейного и нелинейного вязкоупругого поведения. Отмеченное выше смещение кривых релаксации напряжения в зону меньших напряжений при увеличении постоянной деформации ε_0 указывает на нелинейность вязкоупругого поведения полимеров. Отклонение от линейности при увеличении ε_0 более наглядно на изохронных зависимостях (рис. 3). Все эти данные позволяют определить зоны деформации ε_0 , в которых проявляется линейное и нелинейное упругое поведение.

Нелинейность механического поведения для ПБО начинает проявляться при увеличении ε_0 выше 4%. ПИ характеризуется более ярко выраженной нелинейностью механического поведения; анализ изохронных зависимостей показал, что отклонение от линейности наблюдается уже при достижении деформации 2%.

Для более детальной оценки областей линейной и нелинейной вязкоупругости исследуемых полимеров в изотермических условиях релаксации напряжения при сжатии были построены временные зависимости релаксационного модуля $E_p = \sigma(t)/\varepsilon_0$, определенного при постоянных деформациях и различных температурах. Линейность механического поведения в этом случае соблюдается, если зависимости $\lg E_p$ от $\lg t$, соответствующие различным деформациям, совпадают или укладываются в узкий пучок. Отклонение величин E_p друг от друга более, чем на 10%, свидетельствует о нелинейности механического поведения [10].

Для примера на рис. 7 приведена зависимость $\lg E_p$ от $\lg t$ для ПБО при $\varepsilon_0 = 2\text{--}4\%$. Заштрихованные области ограничиваются кривыми, полу-

Значения коэффициентов* в уравнениях (2) и (3)

Полимер	a	k	a'	k'	$\lg A_0$	$\lg A'_0$	U	U'
ПБО	69	-0,109	112	-0,216	-33,9	-163,4	649	1619
ПИ	118	-0,226	45	-0,04	-100,4	-11,4	1264	565

* Напряжение σ_{kp} выражено в МПа, время t_p в с, U в кДж/моль.

ченными при крайних деформациях. Как видно из приведенных данных, линейность вязкоупругого поведения для ПБО соблюдается в интервале температур 20–120°. При более высоких температурах резко проявляется нелинейность вязкоупругого поведения.

Расхождение релаксационного модуля для ПИ во всем температурном диапазоне превышает 10%, что вызвано нелинейностью вязкоупругого поведения. В то же время влияние температуры на ширину пучков $\lg E_p$ для ПИ практически незначительно вплоть до 220°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 217.
2. Kossoff R. M. Polymer News, 1976, v. 3, № 3, p. 161.
3. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения/Под ред. Тростянской Е. Б. М.: Химия, 1980, с. 240.
4. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, с. 320.
5. Чернигов А. Я., Исаева В. А. Синтез, свойства и применение полибензоксазолов (Обзорн. инф.). Сер. Пластические массы и синтетические смолы. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 36.
6. Справочник по пластическим массам/Под ред. Катаева В. М., Попова В. А., Сажина В. И. 2-е изд. М.: Химия, 1975, т. 2, с. 568.
7. Баняевичюс Р. Б., Амбразявичюс А. В., Бараускас А. И., Юшкявичене И. Е. В кн.: Сопротивление материалов. Вильнюс, 1981, с. 75.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1978, с. 448.
9. Аскадский А. А., Бихаускас З. С., Баняевичюс Р. Б., Марма А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 203.
10. Колтунов М. А. Ползучесть и релаксация. М.: Высшая школа, 1975, с. 278.

Каунасский политехнический
институт им. А. Снечкуса

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.IV.1983

STUDY OF VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF POLYBENZOXAZOL AND POLYIMIDE IN CONDITIONS OF STRESS RELAXATION

Banyavichyus R. B., Ambrazyavichyus A. V., Askadskii A. A.

Summary

The regularities of isothermal stress relaxation during compression of aromatic heat-resistant polymers – polybenzoxazol and polyimide have been studied. The feature of these polymers are the relaxational transitions inside glassy state essentially remote from the softening temperature. The regions of mechanical serviceability of polymers under study are evaluated.